

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06096988 A**

(43) Date of publication of application: **08.04.94**

(51) Int. Cl.

H01G 4/12
H01B 1/16

(21) Application number: **04242974**

(22) Date of filing: **11.09.92**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **YOKOYAMA AKINORI**

(54) **PASTE FOR FORMING INTERNAL ELECTRODE
OF MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR AND
MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR
EMPLOYING THE PASTE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a paste for forming an internal electrode of multilayer ceramic capacitor through low temperature burning which exhibits excellent oxidation resistance against dielectric and excellent migration resistance between internal electrodes, and to obtain a multilayer ceramic capacitor employing that paste.

CONSTITUTION: A paste having composition shown by

$\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.4$, atomic ratio), where concentration of silver on the surface is higher than other part and average grain size of copper alloy powder is $0.1\text{-}5\mu\text{m}$, is laminated through printing on a dielectric and then it is burnt to produce an internal electrode. The internal electrode for low temperature burning multilayer ceramic capacitor obtained through burning at 120°C or below exhibits excellent oxidation resistance against dielectric and excellent migration resistance causing no short circuit between the internal electrodes. It also matches well with external electrode over a wide compositional range thereof.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96988

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01G 4/12	361			
H01B 1/16		A 7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数9(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-242974

(22)出願日 平成4年(1992)9月11日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 横山 明典

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト及び該ペーストを用いた積層セラミックコンデンサー

(57)【要約】

【目的】 低温度で焼成される積層セラミックコンデンサーの内部電極として、誘電体に対する優れた耐酸化性、内部電極間の優れた耐マイグレーション性を有する内部電極用ペースト及び該ペーストを用いた積層セラミックコンデンサーを提供するものである。

【構成】 Ag_xCu_{1-x} ($0.02 \leq x \leq 0.4$, 原子比)組成で、表面の銀濃度が平均の銀濃度より高く、平均粒子径が $0.1 \sim 5 \mu m$ である銅合金粉末からなる積層セラミックコンデンサー内部電極用導電性ペースト及び、ペーストを誘電体に印刷積層、焼成してなる内部電極を有する積層セラミックコンデンサー。

【効果】 $1200^\circ C$ 以下で焼成して得られる低温焼成型積層セラミックコンデンサーの内部電極として、誘電体にも酸化されない優れた耐酸化性及び内部電極間での短絡を生じない優れた耐マイグレーション性を有している。また、幅広い組成の外部電極体とのマッチング性にも優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ (ただし、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、原子比) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が平均の銀濃度より高く、表面に向かって銀濃度が増加する領域を有する平均粒子径 $0.1 \sim 5 \mu m$ である銅合金粉末からなることを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

【請求項2】 請求項1記載の内部電極用ペーストに、銅合金粉末100重量部に対してさらにガラスフリット $0.1 \sim 20$ 重量部添加してなることを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

【請求項3】 請求項1または2記載の内部電極用ペーストをビスマス層状化合物 (Bi_2O_2) ($Me_{n-1}R_{n-1}O_{3n+1}$) (ここで、 Me は $1 \sim 3$ 価の元素、 R は 4 、 5 価の元素およびこれらの元素を組み合わせたもの) からなる誘電体グリーンシート上に印刷し、積層してなるグリーンシート積層体。

【請求項4】 請求項1または2記載の内部電極用ペーストを鉛を主成分にしたペロブスカイト型化合物 $Pb(M^+)_x(M^{2+})_{1-x}O_3$ (ただし、 M^+ は Fe 、 Co 、 Zn 、 Mg 、 Ni 、 M^{2+} は W 、 Nb 、 Ta 、 x は $1/3$ 、 $1/2$ 、 $2/3$) で表される) からなる誘電体グリーンシート上に印刷し、積層してなるグリーンシート積層体。

【請求項5】 請求項1または2記載の内部電極用ペーストを $PbTiO_3$ を主成分にした誘電体グリーンシート上に印刷し、積層してなるグリーンシート積層体。

【請求項6】 請求項1または2記載の内部電極用ペーストを $PbZrO_3$ を主成分にした誘電体グリーンシート上に印刷し、積層してなるグリーンシート積層体。

【請求項7】 請求項3～6のいずれかに記載のグリーンシート積層体を $500 \sim 1200^\circ C$ の温度で焼成してなる誘電体によって酸化されにくい一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ (ただし、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、原子比) の内部電極を有する積層セラミックコンデンサー。

【請求項8】 請求項7記載の内部電極に含まれる銅酸化物存在比が 20% 以下であることを特徴とする積層セラミックコンデンサー。

【請求項9】 請求項7または8記載の積層セラミックコンデンサーの外部電極として、 Ag 、 Cu 、 Pd から選ばれた1種以上の成分よりなる金属あるいは合金であることを特徴とする積層セラミックコンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 電子部品として幅広く用いられているコンデンサーとして、アルミ電解コンデンサー、タantalコンデンサー、積層セラミックコンデンサーなどがあるが、本発明は、何十層の誘電体素体を重ね合わせた積層セラミックコンデンサーの内部電極に使用する銅合金粉からなる導電性ペースト及び該ペーストを用いた積

層セラミックコンデンサーを提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、幅広く用いられてきた積層セラミックコンデンサーは、主としてチタン酸塩からなる誘電体と内部電極が交互に何層にも積層されたものであるが、内部電極としては、白金、パラジウム、銀-パラジウム、ニッケル、銀、銅などがある。作製法として、前記導電粒子からなる導電性ペーストを誘電体上に印刷し、印刷された誘電体を内部電極、誘電体が交互にくるよう何層にも積層させ焼成して作製される。焼成温度は、内部電極に使用される導電体の融点より低い温度で行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 白金、パラジウム内部電極を用いたものでは、非常にコスト高になると、外部電極材料が内部電極とのマッチング性(合金化)のため銀および銀パラジウム系に制限される。また、積層セラミックコンデンサー自体の容量の限られた材料しか使用できないなどの制限がある。つまり、公知誘電体として、例えばチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウムなどがあるが、焼結温度が高く、そのため内部電極としても白金、パラジウムなど $1000 \sim 1300^\circ C$ の高温で焼成するものでないと温度に耐えられなく、誘電体組成が限られる。また、低温で焼成される鉛系の誘電体素体が公知であるが(特開平4-170355号)、白金、パラジウムなどの高温での焼結するタイプのものでは十分な焼結性が得られない。そのため、銀、銅、銀-パラジウムなどが用いられてきている。

【0004】 銀-パラジウム系の内部電極の場合、コスト高になるのみならず、誘電体素体間隔が狭くなっていく上で銀のマイグレーションの問題があり、内部電極どうしが短絡し、容量不足になり易い。銀内部電極は、誘電体素体間隔が狭まるなかで、内部電極間のマイグレーションの問題があり、容量が不十分になる。

【0005】 銀ペーストを用いた銅内部電極も公知であるが、一般に何層に積層された公知内部電極自体は誘電体素体より薄く $1 \sim$ 数 μm の厚さであるため、焼成時、誘電体素体の酸化物が内部電極の銅を酸化させ易く、そのため内部電極の酸化による断線が起こり機能が十分に発揮されないなどの重大な問題点がある。また、焼成雰囲気としては、銅ペーストは窒素中で焼成しなくてはならず、そのため、ペースト中に含まれる有機バインダーの焼き飛びが不十分になる。したがって、焼成時、酸素を窒素雰囲気中でドープして行うが、内部電極層がもともと $0.1 \sim$ 数 μm 程度と薄いことで使用される導電性粒子が焼結中に酸化をうけ焼結不十分となり、その結果、電気容量が不足になるという問題もある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記課題を

鋭意検討した結果、本発明に達した。すなわち、本発明は、一般式 $Ag_x Cu_{1-x}$ (ただし、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、原子比) で表され、且つ粒子表面の銀濃度が平均の銀濃度より高く、表面に向かって銀濃度が増加する領域を有する平均粒子径が $0.1 \sim 5 \mu m$ である銅合金粉末からなることを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト、及び該ペーストを誘電体上に印刷し、積層してなるグリーンシート積層体、及び該グリーンシート積層体を $500 \sim 1200^\circ C$ の温度で焼成してなる内部電極を有する積層セラミックコンデンサーに関する。

【0007】本発明の内部電極用ペーストは銀、銅を主成分にした銅合金粉末であるが、銀量が 0.4 を超える場合には、誘電体素体間の銀のマイグレーションが問題になる。 0.005 未満の場合には、誘電体により内部電極が酸化を受け容量が不足になる。好ましくは、銀量が $0.01 \sim 0.3$ である。また、該組成の銅合金粒子は表面が平均の銀濃度より高く、且つ粒子表面に向かって銀濃度が増加する領域を有しているが、以下の利点がある。すなわち、内部電極ペーストとして印刷後、焼成する場合、不活性雰囲気中で焼成するのが好ましく、ペーストに含まれる有機ビヒクルを完全に焼き飛ばすのにさらに微量の酸素を添加するのが好ましいが、この時、表面に銀濃度が高いことで焼結時の酸化が防止できる。しかも粒子内部に向かって銀濃度が減少しているため焼結時の層間でのマイグレーションにも優れるという利点を有している。そのため、表面の銀濃度が平均の銀濃度より高いことがよく、2倍以上30倍以下が好ましく、さらに、3倍以上27倍以下が好ましい。

【0008】また、本発明で用いる銅合金粉末の平均粒子径は $0.1 \sim 5 \mu m$ であるが、平均粒径が $5 \mu m$ を超える場合には、内部電極層が厚くなり、十分な数の積層体が得られず、また、焼結も不十分になる。平均粒子径が $0.1 \mu m$ 未満の場合には、誘電体により該組成のペーストを用いた内部電極体が酸化され易くなるため容量が不安定になる。好ましくは、 $0.1 \sim 3 \mu m$ である。表面の銀濃度の測定は、XPS (X線光電子分光分析装置; XSAM800 KRATOS社製) を用いて以下の条件で行った。エッチング条件; アルゴンイオン 10^{-7} torr 10分間 12 keV 測定条件; アルゴン雰囲気中 10^{-8} torr 、試料台上に、両面テープを張り付けさらに、粉末を全面が覆うように張り付けて取り出し角度 90° で測定した。測定、エッチングを繰り返し行い、5回繰り返し行った。最初の2回の平均値を表面の銀濃度とした。銀濃度 x は $Ag / (Ag + Cu)$ 、銅濃度は $Cu / (Ag + Cu)$ とした。また、平均の銀、銅濃度は、濃硝酸に銅合金粉末を溶解してICP (高周波誘導結合型プラズマ発光分析計、セイコー電子製) で測定した。

【0009】平均粒子径は、レーザー回折型平均粒子径

測定装置 (島津製作所製SALD1100) を用いて体積積算平均粒子径を用いた。銅合金粉末の形状は、特に指定はないが、内部電極が薄いことや、焼結性の点から球状あるいは球状に近いものが好ましい。しかし、特性を損なわない程度で有れば多少球状以外の形状粉末 (鱗片粉、不定形粉) を含んでいても構わない。

【0010】また、誘電体との優れた接着性を確保するためガラス粉末をペーストに混合して用いることもできる。ガラス粉末を用いる場合には、誘電体素体と十分な接着力を有するものが好ましく、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 CaO 、 MgO などから選ばれた1種以上の成分からなるガラス粉末が好ましい。ガラス粉末の添加量としては、銅合金粉末100重量部に対して、 $0.1 \sim 20$ 重量部が好ましく、 $0.1 \sim 15$ 重量部が好ましい。ガラス粉末としては、平均粒子径が $3 \mu m$ 以下のものが好ましく、さらに、 $2 \mu m$ 以下のものが好ましい。また、必要に応じて、ガラス粉末をペーストに混合して用いることもできる。

【0011】本発明の積層セラミックコンデンサーの内部電極用ペーストは、誘電体素体に印刷あるいは塗布して用いるため、適度なチキソ性、印刷性が必要である。そのため、ペーストとして、有機ビヒクルを適量含有していることが好ましい。有機ビヒクルは公知のもので構わないが、焼成条件で十分に焼き飛ぶものが好ましい。例えば、エチルセルロース系、アクリル樹脂系、ポリビニルブチラール系、エポキシ系などが挙げられるが特に指定するものではない。この場合、溶剤とともに用いるのが好ましい。溶剤としては、公知の溶剤で、印刷時のチキソ性、焼成時の揮発性を有するものであれば特に指定はない。銅合金粉末100重量部に対して1~300重量部が良いが、特に必要で有れば、減量して用いることもできる。

【0012】その他、添加物として、チキソ剤、沈降防止剤、銅合金分の銅酸化物の還元剤を用いることもできる。添加剤の量としては、銅合金粉末100重量部に対して50重量部以下が好ましく、特に、 $0.1 \sim 40$ 重量部が好ましい。本発明の内部電極用導電性ペーストを使用する場合、誘電体素体は公知のものが使用できるが、誘電体の焼成温度が $1080^\circ C$ 未満のものが良い。 $1080^\circ C$ を超える場合には、本発明で用いる銅合金粉末がすべて融解し流れだし、内部電極として不十分になる。好ましくは $1050^\circ C$ 以下 $600^\circ C$ 以上で焼成される誘電体が良い。ビスマス層状化合物 (Bi_2O_2)

($Me_{n-1}RmO_{3n+1}$) ここで、 Me は1~3価の元素、 R は4、5価の元素およびこれらの元素を組み合わせたものや (例えば Bi_2WO_6 、 $Bi_2W_8Mo_{1-n}O_6$ 、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ など)、 Pb を主成分にしたペロブスカイト型組成物 (例えば $Pb(M^*_x M^{**}_{1-x})_{1-x} O_3$ (ただし、 M^* は Fe 、 Co 、 Zn 、 Mg 、 Ni 、 M^{**} は W 、 Nb 、 Ta 、 x は $1/3$ 、 $1/2$ 、 $2/3$ 、 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 、 11 、 12 、 13 、 14 、 15 、 16 、 17 、 18 、 19 、 20 、 21 、 22 、 23 、 24 、 25 、 26 、 27 、 28 、 29 、 30 、 31 、 32 、 33 、 34 、 35 、 36 、 37 、 38 、 39 、 40 、 41 、 42 、 43 、 44 、 45 、 46 、 47 、 48 、 49 、 50 、 51 、 52 、 53 、 54 、 55 、 56 、 57 、 58 、 59 、 60 、 61 、 62 、 63 、 64 、 65 、 66 、 67 、 68 、 69 、 70 、 71 、 72 、 73 、 74 、 75 、 76 、 77 、 78 、 79 、 80 、 81 、 82 、 83 、 84 、 85 、 86 、 87 、 88 、 89 、 90 、 91 、 92 、 93 、 94 、 95 、 96 、 97 、 98 、 99 、 100 、 101 、 102 、 103 、 104 、 105 、 106 、 107 、 108 、 109 、 110 、 111 、 112 、 113 、 114 、 115 、 116 、 117 、 118 、 119 、 120 、 121 、 122 、 123 、 124 、 125 、 126 、 127 、 128 、 129 、 130 、 131 、 132 、 133 、 134 、 135 、 136 、 137 、 138 、 139 、 140 、 141 、 142 、 143 、 144 、 145 、 146 、 147 、 148 、 149 、 150 、 151 、 152 、 153 、 154 、 155 、 156 、 157 、 158 、 159 、 160 、 161 、 162 、 163 、 164 、 165 、 166 、 167 、 168 、 169 、 170 、 171 、 172 、 173 、 174 、 175 、 176 、 177 、 178 、 179 、 180 、 181 、 182 、 183 、 184 、 185 、 186 、 187 、 188 、 189 、 190 、 191 、 192 、 193 、 194 、 195 、 196 、 197 、 198 、 199 、 200 、 201 、 202 、 203 、 204 、 205 、 206 、 207 、 208 、 209 、 210 、 211 、 212 、 213 、 214 、 215 、 216 、 217 、 218 、 219 、 220 、 221 、 222 、 223 、 224 、 225 、 226 、 227 、 228 、 229 、 230 、 231 、 232 、 233 、 234 、 235 、 236 、 237 、 238 、 239 、 240 、 241 、 242 、 243 、 244 、 245 、 246 、 247 、 248 、 249 、 250 、 251 、 252 、 253 、 254 、 255 、 256 、 257 、 258 、 259 、 260 、 261 、 262 、 263 、 264 、 265 、 266 、 267 、 268 、 269 、 270 、 271 、 272 、 273 、 274 、 275 、 276 、 277 、 278 、 279 、 280 、 281 、 282 、 283 、 284 、 285 、 286 、 287 、 288 、 289 、 290 、 291 、 292 、 293 、 294 、 295 、 296 、 297 、 298 、 299 、 300 、 301 、 302 、 303 、 304 、 305 、 306 、 307 、 308 、 309 、 310 、 311 、 312 、 313 、 314 、 315 、 316 、 317 、 318 、 319 、 320 、 321 、 322 、 323 、 324 、 325 、 326 、 327 、 328 、 329 、 330 、 331 、 332 、 333 、 334 、 335 、 336 、 337 、 338 、 339 、 340 、 341 、 342 、 343 、 344 、 345 、 346 、 347 、 348 、 349 、 350 、 351 、 352 、 353 、 354 、 355 、 356 、 357 、 358 、 359 、 360 、 361 、 362 、 363 、 364 、 365 、 366 、 367 、 368 、 369 、 370 、 371 、 372 、 373 、 374 、 375 、 376 、 377 、 378 、 379 、 380 、 381 、 382 、 383 、 384 、 385 、 386 、 387 、 388 、 389 、 390 、 391 、 392 、 393 、 394 、 395 、 396 、 397 、 398 、 399 、 400 、 401 、 402 、 403 、 404 、 405 、 406 、 407 、 408 、 409 、 410 、 411 、 412 、 413 、 414 、 415 、 416 、 417 、 418 、 419 、 420 、 421 、 422 、 423 、 424 、 425 、 426 、 427 、 428 、 429 、 430 、 431 、 432 、 433 、 434 、 435 、 436 、 437 、 438 、 439 、 440 、 441 、 442 、 443 、 444 、 445 、 446 、 447 、 448 、 449 、 450 、 451 、 452 、 453 、 454 、 455 、 456 、 457 、 458 、 459 、 460 、 461 、 462 、 463 、 464 、 465 、 466 、 467 、 468 、 469 、 470 、 471 、 472 、 473 、 474 、 475 、 476 、 477 、 478 、 479 、 480 、 481 、 482 、 483 、 484 、 485 、 486 、 487 、 488 、 489 、 490 、 491 、 492 、 493 、 494 、 495 、 496 、 497 、 498 、 499 、 500 、 501 、 502 、 503 、 504 、 505 、 506 、 507 、 508 、 509 、 510 、 511 、 512 、 513 、 514 、 515 、 516 、 517 、 518 、 519 、 520 、 521 、 522 、 523 、 524 、 525 、 526 、 527 、 528 、 529 、 530 、 531 、 532 、 533 、 534 、 535 、 536 、 537 、 538 、 539 、 540 、 541 、 542 、 543 、 544 、 545 、 546 、 547 、 548 、 549 、 550 、 551 、 552 、 553 、 554 、 555 、 556 、 557 、 558 、 559 、 560 、 561 、 562 、 563 、 564 、 565 、 566 、 567 、 568 、 569 、 570 、 571 、 572 、 573 、 574 、 575 、 576 、 577 、 578 、 579 、 580 、 581 、 582 、 583 、 584 、 585 、 586 、 587 、 588 、 589 、 590 、 591 、 592 、 593 、 594 、 595 、 596 、 597 、 598 、 599 、 600 、 601 、 602 、 603 、 604 、 605 、 606 、 607 、 608 、 609 、 610 、 611 、 612 、 613 、 614 、 615 、 616 、 617 、 618 、 619 、 620 、 621 、 622 、 623 、 624 、 625 、 626 、 627 、 628 、 629 、 630 、 631 、 632 、 633 、 634 、 635 、 636 、 637 、 638 、 639 、 640 、 641 、 642 、 643 、 644 、 645 、 646 、 647 、 648 、 649 、 650 、 651 、 652 、 653 、 654 、 655 、 656 、 657 、 658 、 659 、 660 、 661 、 662 、 663 、 664 、 665 、 666 、 667 、 668 、 669 、 670 、 671 、 672 、 673 、 674 、 675 、 676 、 677 、 678 、 679 、 680 、 681 、 682 、 683 、 684 、 685 、 686 、 687 、 688 、 689 、 690 、 691 、 692 、 693 、 694 、 695 、 696 、 697 、 698 、 699 、 700 、 701 、 702 、 703 、 704 、 705 、 706 、 707 、 708 、 709 、 710 、 711 、 712 、 713 、 714 、 715 、 716 、 717 、 718 、 719 、 720 、 721 、 722 、 723 、 724 、 725 、 726 、 727 、 728 、 729 、 730 、 731 、 732 、 733 、 734 、 735 、 736 、 737 、 738 、 739 、 740 、 741 、 742 、 743 、 744 、 745 、 746 、 747 、 748 、 749 、 750 、 751 、 752 、 753 、 754 、 755 、 756 、 757 、 758 、 759 、 760 、 761 、 762 、 763 、 764 、 765 、 766 、 767 、 768 、 769 、 770 、 771 、 772 、 773 、 774 、 775 、 776 、 777 、 778 、 779 、 780 、 781 、 782 、 783 、 784 、 785 、 786 、 787 、 788 、 789 、 790 、 791 、 792 、 793 、 794 、 795 、 796 、 797 、 798 、 799 、 800 、 801 、 802 、 803 、 804 、 805 、 806 、 807 、 808 、 809 、 810 、 811 、 812 、 813 、 814 、 815 、 816 、 817 、 818 、 819 、 820 、 821 、 822 、 823 、 824 、 825 、 826 、 827 、 828 、 829 、 830 、 831 、 832 、 833 、 834 、 835 、 836 、 837 、 838 、 839 、 840 、 841 、 842 、 843 、 844 、 845 、 846 、 847 、 848 、 849 、 850 、 851 、 852 、 853 、 854 、 855 、 856 、 857 、 858 、 859 、 860 、 861 、 862 、 863 、 864 、 865 、 866 、 867 、 868 、 869 、 870 、 871 、 872 、 873 、 874 、 875 、 876 、 877 、 878 、 879 、 880 、 881 、 882 、 883 、 884 、 885 、 886 、 887 、 888 、 889 、 890 、 891 、 892 、 893 、 894 、 895 、 896 、 897 、 898 、 899 、 900 、 901 、 902 、 903 、 904 、 905 、 906 、 907 、 908 、 909 、 910 、 911 、 912 、 913 、 914 、 915 、 916 、 917 、 918 、 919 、 920 、 921 、 922 、 923 、 924 、 925 、 926 、 927 、 928 、 929 、 930 、 931 、 932 、 933 、 934 、 935 、 936 、 937 、 938 、 939 、 940 、 941 、 942 、 943 、 944 、 945 、 946 、 947 、 948 、 949 、 950 、 951 、 952 、 953 、 954 、 955 、 956 、 957 、 958 、 959 、 960 、 961 、 962 、 963 、 964 、 965 、 966 、 967 、 968 、 969 、 970 、 971 、 972 、 973 、 974 、 975 、 976 、 977 、 978 、 979 、 980 、 981 、 982 、 983 、 984 、 985 、 986 、 987 、 988 、 989 、 990 、 991 、 992 、 993 、 994 、 995 、 996 、 997 、 998 、 999 、 1000 、 1001 、 1002 、 1003 、 1004 、 1005 、 1006 、 1007 、 1008 、 1009 、 1010 、 1011

3) で表される) ものである。例えば $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ などである。また $PbTiO_3$ や $PbZrO_3$ などが挙げられる。これらの誘電体に必要に応じて、 Mg 、 Zn 、 Nb 、 Ni 、 Ti 、 Ag などを添加した鉛系の酸化物誘電体などが好ましい。その他、チタン酸系の酸化物誘電体も用いることができる。これらの酸化物誘電体を用いても本発明の内部電極用ペーストは優れた耐酸化性を有している。

【0013】本発明のペーストを用いた内部電極の形成方法としては、まず、誘電体組成の粉末と有機ビヒクルを混合し、調製されたペーストをドクターブレード法、スプレー法、カレンダーロール法、スクリーン印刷法、ドローイング法などによりグリーンシートを作製する。こうして得られたグリーンシートを所定の大きさにパンチングで打ち抜く。このグリーンシートに本発明の内部電極用ペーストを印刷する。印刷されたグリーンシートを何層か積み重ねて、圧着しこれを切断して生チップをつくる。積層セラミックコンデンサーの大きさとして、 $3.2 \times 1.6 \text{ mm}$ 、 $1.6 \times 0.8 \text{ mm}$ 、 $1 \times 0.5 \text{ mm}$ などの公知の大きさが使用できる。このチップを所定の温度で焼成する。所定の温度としては、 1050°C 以下 550°C 以上が良く、さらに、 1000°C 以下 650°C 以上が良い。この温度処理により電極が誘電体表面、層間に形成される。有機ビヒクルを完全に焼き飛ばすためには酸素を窒素中にドーピングするのが好ましい。焼成する場合、 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度まで酸素ドーピングするのが好ましい。ドーピング量としては、 $5 \text{ ppm} \sim 150 \text{ ppm}$ 程度で充分である。

【0014】内部電極としては、厚さ $10 \mu\text{m}$ 以下が積層体の積層数の関係から好ましく、厚さ $0.1 \sim 7 \mu\text{m}$ が好ましい。本発明の内部電極ペーストを用いて形成させた場合、導電性ペーストを印刷し、焼成されるが、この時の雰囲気中での酸化に対して優れるのみならず誘電体(酸化物成分)からの酸化にもわずかに数 μm の膜厚であるにもかかわらず優れており、誘電特性の安定したものが得られる。

【0015】本発明の内部電極が形成された積層の誘電体の内部電極の端子に外部電極を塗布焼成して積層セラミックコンデンサーとして用いられる。特に、外部電極としては、銅、銀、銀-パラジウム、銅-銀合金など公知の材料を充分に用いることができる。すなわち、内部電極は一般式 Ag_xCu_{1-x} (ただし、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、原子比) からなる導電体であるが、従来の銅の欠点である誘電体による酸化、銀の欠点であるマイグレーション性がなく、且つパラジウムにはない良好な導電性を有しているのみならず、銀-銅の合金組成からなっているため、外部電極としての銀、銅、パラジウム、銀-パラジウム、銀-銅のいずれとも充分に合金化できるため、従来にない優れた外部電極とのマッチング性を有している。中でも銀-銅合金外部電極体を用いるのが

好ましい。

【0016】本発明の内部電極用ペーストを用いたセラミックコンデンサーの容量値はLCRメーター(日置製)により 1 MHz で測定し、さらに、 150°C 30分間 $\sim 55^\circ\text{C}$ 30分間 1000サイクルでの試験後の測定値との変化率(試験後の変化率)を測定した。変化率10%以下が良好であるとした。以下に実施例により本発明を説明する。また、内部電極の酸化性を測定するため、積層体をエッチングして内部電極を露出させ、薄膜X線(理学製MXP18)により 0.5° の入射角、電流値 100 mA 、電圧 100 kV で銅酸化状態を測定した。酸化第一銅のメインピーク、酸化第二銅のメインピーク、銅金属のメインピークの測定強度より酸化物存在比は $CuO_x / (CuO_x + Cu)$ をもって表した(ただし、 CuO_x は酸化第一銅、酸化第二銅の和)。20%以内を良好とした。20%を超える場合には、内部電極の一部で断線が生じてきて容量が不十分になる。

【0017】

【実施例】

粉末作製

【0018】

【作製例1】銅粉末(純度99.9%以上)180.975g、銀粉末(純度99.9%以上)16.2gを充分に混合し、黒鉛るつぽに入れ高周波誘導加熱を用いて 1800°C まで窒素雰囲気中で加熱溶解した。融液を窒素雰囲気中へ噴出し、噴出と同時にポンベ入り窒素ガス $130 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ を融液に対して噴出し、融液をアトマイズした。得られた粉末の平均粒子径は $6 \mu\text{m}$ であった。この粉末の中、 $2 \mu\text{m}$ 以下の粉末を分級し取り出した。平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の粉末の表面の銀濃度は、表面より0.76、0.66、0.5、0.45、0.3であり、表面の銀濃度は0.71であった。平均の銀濃度は0.05であり、表面の銀濃度は平均の銀濃度の1.4倍であった。

【0019】

【作製例2】銅粉末(純度99.9%以上)152.4g、銀粉末(純度99.9%以上)64.8gを充分に混合し、黒鉛るつぽに高周波誘導加熱を用いて窒素雰囲気中 1850°C まで溶解し、さらに、窒素雰囲気中ポンベ入り窒素ガス $150 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で融液をアトマイズした。得られた粉末は、 $8 \mu\text{m}$ の球状粉であった。得られた粉末の中 $1 \mu\text{m}$ 以下の粉末を分級した。平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ の粉末の表面の銀濃度は、表面より0.8、0.78、0.7、0.6、0.5であり、表面の銀濃度は0.79であった。平均の銀濃度は0.2であり、表面の銀濃度は平均の銀濃度の3.95倍であった。

【0020】

【作製例3】銅粉末(純度99.9%以上)189.5

g、銀粉末（純度99.9%以上）1.62gを混合し、同様に1800℃まで窒素雰囲気中で融解した。融液を窒素雰囲気中でポンベ入り窒素ガス（180kg/cm²G）で融液をアトマイズした。得られた粉末は、平均粒子径5μmであった。そのうち1μm以下の粉末を分級した。平均粒子径0.4μmであった。表面の銀濃度を測定すると、表面より0.04、0.03、0.02、0.2、0.01であり、表面の銀濃度は0.035であった。平均の銀濃度は0.005であり、表面の銀濃度は、平均の銀濃度の7.5倍であった。ペースト実施例

【0021】

【実施例1】作製例1で得られた平均粒子径1μmの粉末10g、エチルセルロース0.03g、テルペノール0.5g、PbO-B₂O₃-ZnOガラスフリット0.1gを充分に混合しペーストとした。得られたペーストをBi₂WO₆からなる誘電体グリーンシート上に

塗布した。塗膜を40層積層させた後、3.6mm×1.6mmにカットし、870℃窒素雰囲気中で焼成した。この時、550℃まで酸素100ppmドープした。一部サンプルを取り出し、内部電極層の厚さを測定したところ、5μmであった。

【0022】内部電極を作製後、同じ組成のペーストを外部電極として内部電極面が露出している面に全面に塗布した。さらに、870℃で窒素雰囲気中で焼成した。電極を通して容量を測定したところ、規格値の±5%以内であった。tanδも0.2%であった。外部電極間に50Vを印可し、60℃90%相対湿度中で1000時間放置後、内部電極を割って走査型電子顕微鏡で測定したところ内部電極間にマイグレーションは観測されなかった。

【0023】以下実施例2～5については表に示す。

【0024】

【表1】

実 施 例	2	3	4	5
導電粉末	作製例1	作製例2	作製例3	作製例4
平均粒子径μm	1	0.6	0.4	1
ガラス成分	PbO-B ₂ O ₃	PbO-SiO ₂	PbO-B ₂ O ₃ -ZnO	PbO-B ₂ O ₃ -CaO
(対粉末 100部)	3	2	1	1
誘電体	ヒマス層状化合物 Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	鉛バナスカイト Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃ Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	PbO-BaTiO ₃	Bi ₂ WO ₆
層 数	50	50	40	40
焼成温度℃	890	900	900	890
雰囲気	窒素	窒素	窒素	窒素
酸素ドープ	10ppm	20ppm	10ppm	20ppm
内部電極厚μm	5	4	6	8
容量変化	-2%	-1%	+1%	+2%
(容量/規格値)				
tanδ	0.2%	0.1%	0.4%	0.3%
マイグレーション	なし	なし	なし	なし
銅酸化物	1%	2%	3%	0.5%
外部電極	銀	銀-銅	銀-バナジウム	銀
マッチング性	良好	良好	良好	良好

【0025】

【比較例】粉末作製

【0026】

【作製例4】銅粒子127g、銀粒子216gを混合し、黒鉛るつぽに入れ窒素雰囲気中で1700℃まで加熱溶解した。融液を黒鉛るつぽ先端より窒素雰囲気中へ噴出した。噴出後、融液を窒素ガス(150kg/cm²G)でアトマイズした。得られた粉末は平均粒子径6μmであった。得られた粉末の中2μm以下の粉末を分級した。得られた粉末の平均粒子径は1μmであり、平均の銀組成は0.5、平均の銅組成は0.5であった。

【0027】

【作製例5】銅粒子500gを混合して、黒鉛るつぽに入れ窒素雰囲気中で1750℃まで加熱溶解した。融液を黒鉛るつぽ先端より窒素雰囲気中へ噴出した。噴出後、融液を窒素ガス(150kg/cm²G)でアトマイズした。得られた粉末は平均粒子径5μmであった。得られた粉末の中、1.5μm以下の粉末を分級した。得られた粉末の平均粒子径が0.8μmであった。

【0028】

【作製例6】銅粒子126.7g、銀粒子0.432gを充分に混合して黒鉛るつぽに入れ、1800℃まで窒素雰囲気中で加熱溶解した。融液を黒鉛るつぽ先端より窒素雰囲気中へ噴出した。噴出と同時に、融液を窒素ガス(150kg/cm²G)でアトマイズした。得られ

た粉末は、平均粒子径5μmであった。さらに、2μm以下の粉末を分級した。得られた分級粉は1μm平均径であった。

【0029】分級粉の表面の銀濃度は表面より0.006、0.003、0.002、0.002、0.002であり、表面の銀濃度は0.0045であった。平均の銀濃度は0.002であり、表面の銀濃度は平均の銀濃度の2.25倍であった。

【0030】

【作製例7】銀粒子120.65g、銅粒子10.8gを充分に混合して黒鉛るつぽに入れ、1800℃まで窒素雰囲気中で加熱溶解した。融液を黒鉛るつぽ先端より空気中で噴出した。噴出と同時に、空気(150kg/cm²G)で融液をアトマイズした。得られた粉末は平均粒径8μmの無定形粉であった。

【0031】得られた粉末の中、2μm以下の粉末を分級した。分級粉の表面の銀濃度を測定したところ、表面より銀濃度が0.008、0.01、0.02、0.03、0.04で表面の銀濃度は0.009であった。また、平均の銀濃度は0.05であり、表面の銀濃度は平均の銀濃度の0.18倍であった。

【0032】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5
導電粉末	作製例4	作製例5	作製例6	作製例7	作製例1
平均粒子径 μm	1	0.8	1	1	10
ペーストガラス	PbO-SiO ₃	B ₂ O ₃ -SiO ₂	同左	PbO-B ₂ O ₃	同左
(対粉末 100部)	1	1	2	1	1
誘電体	ビスマス層状化合物 Bi ₄ Ti ₄ O ₁₂	同左	鉛バナスカイト Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃	同左	Bi ₂ WO ₆
層数	30	30	30	30	40
焼成温度°C	890	900	850	870	860
雰囲気	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素
酸素ドーブ	5ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm
内部電極厚 μm	5	7	6	5	12
容量変化 (容量/規格値)	-1%	40%	30%	30%	50%
$\tan\delta$	0.1%	1%	0.9%	0.8%	1%
銅酸化物	0.5%	40%	40%	55%	30%
マイグレーション	あり	なし	なし	なし	なし
外部電極	銅	銀	銀	銀-バリウム	バリウム
マッチング性	良好	悪い	悪い	悪い	悪い

【0033】

【発明の効果】本発明は、1200℃以下で焼成される積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストを提供するものであり、従来の銅ペーストでは達成できなかった誘電体による内部電極酸化を防止でき、また、銀で問題となっていた内部電極間のマイグレーションが防止で

きる、焼結性に優れた内部電極ペースト、および該ペーストの電極を内部に持つ積層セラミックコンデンサーである。また、外部電極とのマッチングにも優れており、従来の限定した外部電極だけでなく、幅広い組成の外部電極体が使用できる。